






Biocidal substances containing emulsifiable concentrates, aqueous emulsion obtained therefrom and utilization thereof for treating wood.






Publication number: EP0057153
Publication date: 1982-08-04
Inventor: CHAUX JEAN-BERNARD; BOURDON LOUIS
Applicant: XYLOCHIMIE (FR)
Classification:
 - international: **A01N25/02; A01N25/30; B27K3/34; A01N25/02; A01N25/30; B27K3/34; (IPC1-7): A01N25/30; A01N25/04; B27K3/34**
 - european: A01N25/02; A01N25/30; B27K3/34
Application number: EP19820420011 19820121
Priority number(s): FR19810001418 19810123

Also published as:

 JP57192302 (A)
 FR2498419 (A1)
 FI820208 (A)
 ES8304406 (A)
 EP0057153 (A3)

more >>

Cited documents:

 FR2219938
 GB2040684
 FR1067891
 FR1544172
 US3054820

Report a data error he

Abstract of EP0057153

1. Water-emulsifiable liquid concentrates which comprise : - a water-insoluble active substance representing 15 to 40% by weight of the concentrates, - and a liquid solvent medium consisting of at least one organic solvent for the active substance representing 30 to 75% by weight of the concentrates, an emulsifying agent representing 5 to 25% by weight of the concentrates and optionally at least one oil and/or at least one fixing agent representing 0 to 20% by weight of the concentrates, the said concentrates being characterised in that : - the active substance consists of at least one fungicidal substance chosen from halogenated phenol derivatives which is optionally associated with at least one water-insoluble insecticidal substance, - and the emulsifying agent consists of at least one anionic surfactant belonging to the group consisting of : (a) sulphuric ester of formula : $R-(OCH_2CH_2)_n-OSO_3M$ in which : - the substituent R denotes a saturated or unsaturated carbonaceous radical which may contain one or more hetero atoms and is aliphatic (linear or branched), alicyclic or aromatic in origin ; - n denotes a number fixed at a value such that the HLB of the surfactant corresponds to a number ranging from 10 to 16 ; - M is a residue of inorganic or organic origin, chosen so that the surfactant may be soluble in the concentrate to be emulsified and in water, (b) and orthophosphoric esters of formula : see diagramm : EP0057153,P12,F1 in which : - the substituent R and n have the meanings given above in formula (I) ; - R1 denotes either an M1 residue, or one of the radicals $R-(OCH_2CH_2)_n-$, the radicals R1 and $R-(OCH_2CH_2)_n-$ being capable of being identical or different ; - M1 is a hydrogen atom or a residue having the meaning given above for M in formula (I), the two residues M1 (when $R1 = M1$) being capable of being identical or different.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 82420011.7

51 Int. Cl.³: **A 01 N 25/30**
A 01 N 25/04, B 27 K 3/34

22 Date de dépôt: 21.01.82

30 Priorité: 23.01.81 FR 8101418

43 Date de publication de la demande:
04.08.82 Bulletin 82/31

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Demandeur: XYLOCHIMIE
7-11, Boulevard de Courbevoie
F-92521 Neuilly sur Seine Cedex(FR)

72 Inventeur: Chaux, Jean-Bernard
31, Chemin du Grand Bois
F-69160 - Tassin la Demi-Lune(FR)

72 Inventeur: Bourdon, Louis
40, Chemin des Balmes
F-69110 - Sainte-Foy les Lyon(FR)

74 Mandataire: Trolliet, Maurice et al,
RHONE-POULENC RECHERCHES Centre de Recherches
de Saint-Fons Service Brevets B.P. 62
F-69190 Saint-Fons(FR)

54 Concentrés émulsionnables de matières biocides, les émulsions aqueuses obtenues à partir d'eux et l'application de ces émulsions au traitement du bois.

57 Concentrés liquides émulsionnables dans l'eau qui comprennent: une matière active à base de substance(s) fongicide(s) et/ou insecticide(s) et un milieu de dissolution constitué par un ou plusieurs solvants de la matière active, un agent émulsionnant et éventuellement un additif à base d'huile(s) et/ou d'agent(s) de fixation, caractérisés en ce que l'agent émulsionnant est un tensio-actif anionique pris dans le groupe formé par les alkylpolyoxyéthylène-sulfates ou-orthophosphates et les alkylphénylpolyoxyéthylène-sulfates ou-orthophosphates.

Les émulsions aqueuses engendrées à partir de ces concentrés sont utilisables pour assurer la protection du bois contre l'attaque des champignons et/ou des insectes xylophages.

EP 0 057 153 A2

CONCENTRES EMULSIONNABLES DE MATIERES BIOCIDES, LES EMULSIONS AQUEUSES
OBTENUES A PARTIR D'EUX ET L'APPLICATION DE
CES EMULSIONS AU TRAITEMENT DU BOIS

05 La présente invention concerne des concentrés organiques
liquides émulsionnables renfermant des matières biocides. L'invention
concerne également les émulsions aqueuses obtenues après addition d'eau
aux dits concentrés. L'invention concerne encore l'emploi desdites
émulsions pour assurer la protection du bois contre l'attaque des
10 champignons et/ou des insectes xylophages.

 Depuis de nombreuses années, on sait protéger le bois en
l'imprégnant superficiellement de substances fongicides et/ou
insecticides. La matière active, choisie de préférence insoluble dans
l'eau, est dissoute par exemple dans un milieu liquide approprié pour
15 former un concentré. Le milieu de dissolution comprend habituellement un
ou plusieurs solvants organiques de la matière active, en mélange
éventuellement avec une ou plusieurs huiles et/ou avec un ou plusieurs
agents de fixation. Au moment de son emploi pour imprégner le bois à
traiter, le concentré liquide est dilué avec de l'eau et agité de manière
20 à produire une émulsion et c'est cette émulsion qui est appliquée en
définitive sur la surface à traiter.

 Pour produire de pareilles émulsions, l'emploi de types variés
de tensio-actifs, comme agents émulsionnants, a été proposé. Cependant,
au vue de la diversité des matières actives et des milieux de dissolution
25 employés pour la préparation des concentrés liquides, la sélection d'un
agent émulsionnant adéquat présente une certaine difficulté. Le choix de
pareil agent émulsionnant est rendu difficile en effet par l'existence de
paramètres à respecter tels que notamment sa compatibilité avec la
matière active et avec le milieu de dissolution, sa stabilité dans le
30 milieu de dissolution et dans l'eau, sa solubilité dans le milieu de
dissolution et dans l'eau. Il est hautement souhaitable de pouvoir
disposer d'un agent émulsionnant qui permette de conduire, au départ de
matières actives et de milieux de dissolution les plus variés possibles,
à des concentrés homogènes et stables capables de donner par dilution
35 dans l'eau des émulsions également stables.

La présente invention se propose justement d'apporter sa contribution à la satisfaction de cet objectif.

Plus spécifiquement, la présente invention a pour objet des concentrés liquides, émulsionnables dans l'eau, améliorés qui

05 comprennent :

- une matière active constituée par au moins une substance fongicide insoluble dans l'eau et/ou au moins une substance insecticide insoluble dans l'eau,

10 - et un milieu de dissolution liquide constitué par au moins un solvant organique de la matière active, un agent émulsionnant et éventuellement au moins une huile et/ou au moins un agent de fixation, les dits concentrés étant caractérisés en ce que l'agent émulsionnant consiste en au moins un tensio-actif anionique appartenant au groupe formé par :

15

(a) des esters sulfuriques de formule :



dans laquelle :

20

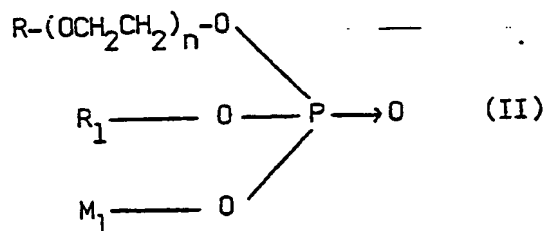
. le substituant R représente un radical, carboné saturé ou non saturé, pouvant renfermer un ou plusieurs hétéroatomes, d'origine aliphatique (linéaire ou ramifié), cycloaliphatique ou aromatique ;

25

. n représente un nombre fixé à une valeur telle que le HLB du tensio-actif corresponde à un nombre allant de 10 à 16 ;

. M est un reste d'origine minérale ou organique choisi de manière à ce que le tensio-actif soit soluble dans le concentré à émulsionner et dans l'eau,

30 (b) et des esters orthophosphoriques de formule :



35

dans laquelle :

- . le substituant R et n ont les significations données ci-avant dans la formule (I) ;
- . R_1 représente soit un reste M_1 , soit l'un des radicaux $R-(OCH_2CH_2)_n-$, les radicaux R_1 et $R-(OCH_2CH_2)_n-$ pouvant être identiques ou différents ;
- . M_1 est un atome d'hydrogène ou un reste ayant la signification donnée ci-avant pour M dans la formule (I), les deux restes M_1 (quand $R_1 = M_1$) pouvant être identiques ou différents.

Le HLB (Balance Hydrophile/Lipophile) est une grandeur bien connue dans le domaine des agents émulsionnants. Pour plus de détail, on peut se reporter à KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 3^e édition, 1979, volume 8, pages 910 à 915

- 15 D'une manière générale, les proportions des constituants d'un concentré liquide conforme à la présente invention sont choisies entre les limites suivantes (exprimant le pourcentage pondéral de chacun des constituants dans le concentré) :

- de 15 % à 40 % de matière active,
- 20 - de 30 % à 75 % de solvant(s) de la matière active,
- de 0 % à 20 % d'huile(s) et/ou d'agent(s) de fixation,
- de 5 % à 25 % d'agent émulsionnant.

- S'agissant de l'agent émulsionnant, on peut faire appel de préférence aux composés répondant aux formules (I) et (II) dans
25 lesquelles :

- . le substituant R représente : un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 20 atomes de carbones, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkoxy comportant de 1 à 5 atomes de carbone ou radicaux phényles ;
- 30 un radical alkylcarbonyle dont le reste alkyle répond à la définition donnée ci-avant ; un radical cycloalkyle comportant de 5 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué comme indiqué ci-avant pour le radical alkyle ; un radical alkylphényle dont le reste alkyle linéaire ou ramifié comporte
- 35 de 1 à 20 atomes de carbone ;

. M (formule I) est un reste d'ammonium ou un atome de métal alcalin,

. M_1 (formule II) est un atome d'hydrogène, un reste d'ammonium ou un atome de métal alcalin.

05 Dans ce qui précède, on entend par reste d'ammonium un composé de formule : $N(R_2R_3R_4R_5)$ dans laquelle R_2, R_3, R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent de l'hydrogène, des radicaux alkyles ou des radicaux hydroxyalkyles, deux des radicaux alkyles pouvant former ensemble un radical unique divalent contenant éventuellement un
10 atome d'oxygène. Le nombre total d'atomes de carbone du reste d'ammonium est inférieur ou égal à 6.

Dans ce groupe préféré d'agents émulsionnants, les tensio-actifs de formules (I) et (II) dans lesquelles :

15 . le substituant R représente : un radical alkyle linéaire comportant de 6 à 20 atomes de carbone ; un radical alkylcarbonyle présentant un reste alkyle de même nature ; un radical alkylphényle dont le reste alkyle à une structure linéaire comportant de 6 à 20 atomes de carbone ;

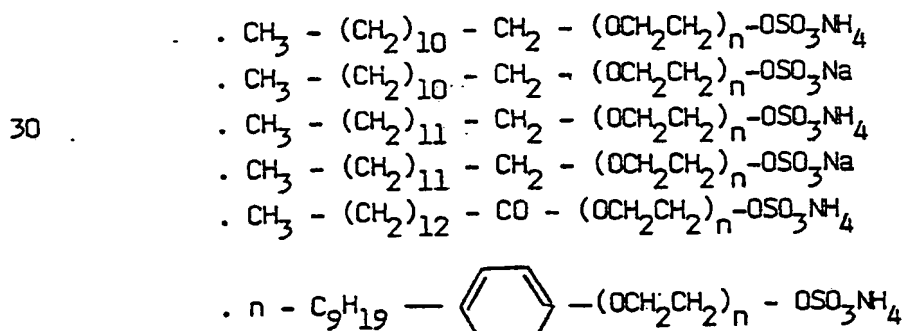
20 . M (formule I) est un reste d'ammonium ou un atome de sodium, . M_1 (formule II) est un atome d'hydrogène, un reste d'ammonium ou un atome de sodium,

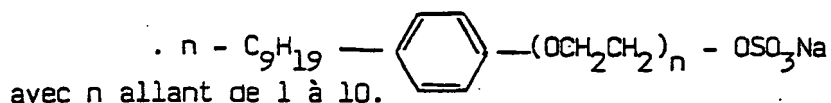
conviennent particulièrement bien.

Les agents émulsionnants qui conviennent tout particulièrement bien sont par exemple les suivants :

25

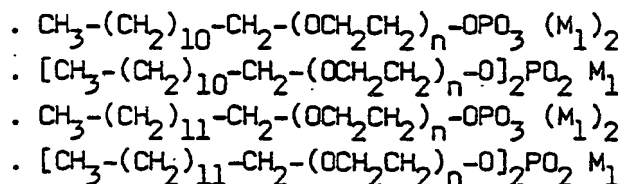
(a) s'agissant des sulfates :



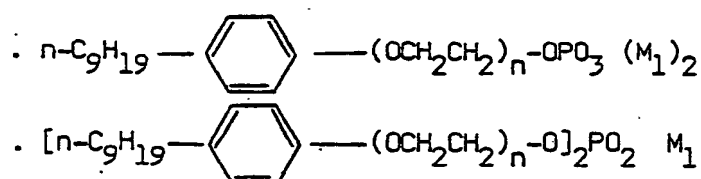


(b) s'agissant des phosphates :

05



10



15 avec n allant de 1 à 10 et les différents restes M_1 , identiques ou différents, représentant dans chacun de ces composés : H, NH_4 , $NH_2(C_2H_4OH)_2$, $NH(C_2H_4OH)_3$, Na.

Les agents tensio-actifs de ce type sont connus et décrits par exemple dans KIRK-OTIMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2ème

20 édition, 1966, volume 19, pages 527 à 531.

Il doit être bien entendu que l'on peut utiliser les sulfates de formule (I) séparément ou en mélange. Les phosphates de formule (II) peuvent être utilisés séparément ou plus généralement sous forme de mélanges de monoester avec le diester correspondant. On peut

25 très bien utiliser encore, comme agent émulsionnant, un mélange de sulfate(s) de formule (I) et de phosphate(s) de formule (II). Les proportions relatives de chaque tensio-actif dans leurs mélanges ne sont pas critiques et peuvent varier dans de larges limites.

Le fongicide à utiliser, seul ou en association avec

30 l'insecticide, est un produit connu pour protéger le bois contre l'attaque des champignons et moisissures responsables du bleuissement fongique et de la pourriture telle que notamment la pourriture fibreuse causée par exemple par PHELLINUS MEGALOPORUS, la pourriture cubique causée par exemple par SERPULIA LACRYMANS ou CONIOPHORA CEREBELLA, la

35 pourriture molle causée par exemple par CHAETOMIUM GLOBOSUM. A titre de

composés qui conviennent bien pour mettre en oeuvre la présente invention, on citera : les dérivés halogénés du phénol, tels que par exemple le tétrachlorophénol et le pentachlorophénol; les sels métalliques, notamment de cuivre, manganèse, cobalt, chrome, zinc, 05 dérivés d'acides carboxyliques tels que par exemple les acides heptanoïque, octanoïque et naphtéique ; les complexes organiques de l'étain, tels que par exemple l'oxyde de bis-tributylétain, le fluorure, le phosphate, le benzoate ou l'acétate de tributylétain ; le méthylène-bisthiocyanate ; le mercaptobenzothiazole ; le dichlofluorid 10 (N-dichlorofluorométhylthio-N',N'-diméthyl-N-phénylsulfamide).

L'insecticide à utiliser, seul ou en association avec le fongicide, est un produit connu pour protéger le bois contre l'attaque des insectes xylophages tels que notamment les termites, les capricornes, les vrillettes, les lyctus. A titre de composés qui conviennent bien pour 15 mettre en oeuvre la présente invention, on citera : des composés organo-halogénés, tels que par exemple le DDT (dichloro diphenyl trichloro-éthane), le méthoxychlore (diméthoxy diphenyl trichloroéthane), le lindane (isomère γ de l'hexachlorocyclohexane), le chlordane (octachlorohexahydro méthano indène), l'aldrine (endo hexachloro 20 hexahydrodiméthano naphthalène), le toxaphène ; des composés organo-phosphorés, tels que par exemple le diéthion (O,O,O',O'-tétraéthyl S,S'-méthylènedithiophosphate), le parathion (O,O-diéthyl paranitrophénylthiophosphate), la phosalone (O,O-diéthyl dithiophosphorylméthyl-3 chloro-6 benzoxazolone) ; des 25 carboamates, tels que par exemple le sevin (N-méthylcarbamate de naphthyle), le carbofuran (N-méthylcarbamate de diméthyl-dihydrobenzofurannyle) ; des pyréthrinoides de synthèse, tels que par exemple la décaméthrine (α -cyano phénoxybenzyl dibromovinyl diméthylcyclopropane carboxylate), la perméthrine (phénoxybenzyl 30 cis-trans diméthyl dichlorovinyl cyclopropane carboxylate), le fenvalérate (α -cyano phénoxybenzyl chlorophényl méthylbutylbutyrate).

Nous rappelons que l'on peut faire appel dans la présente invention à un mélange de deux ou de plus de deux fongicides ou à un mélange de deux ou de plus de deux insecticides ou à une association de 35 plusieurs fongicides avec plusieurs insecticides.

Une matière active particulièrement intéressante pour la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par l'association de :

- 70 % à 98 % en poids de fongicide(s) constitué(s) par : du tétrachlorophénol et/ou du pentachlorophénol et/ou un complexe organique de l'étain, en mélange éventuellement avec du dichlofluanid,
- avec 30 % à 2 % en poids d'insecticide(s) constitué(s) par : du lindane et/ou de phosalone et/ou du sevin et/ou de la perméthrine et/ou du fenvalérate.

La matière active biocide, qui se présente sous une forme solide ou quelque fois liquide, est dissoute habituellement dans le milieu de dissolution en chauffant l'ensemble, sous agitation, à une température de l'ordre de 50° à 90°C. Le milieu de dissolution comprend rappelons le, outre l'agent émulsionnant défini ci-avant, un solvant (ou un mélange de solvants) en mélange éventuellement avec une huile (ou des huiles) et/ou un agent (ou des agents) de fixation.

Parmi les solvants utilisables, on peut citer notamment : les hydrocarbures aromatiques, liquides tels que par exemple le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le toluène, les xylènes ou des mélanges d'hydrocarbures aromatiques provenant directement de la distillation du pétrole comme les lampants qui sont des coupes de distillation comprises dans un intervalle de températures de 150° à 300°C ; des monoalcools, tels que par exemple le cyclohexanol ; des glycols ou polyols ou leurs éthers d'alcanols, tels que par exemple l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, les butylèneglycols, l'hexylèneglycol, le diglyme, le butoxyéthanol ; des cétones aliphatiques, tels que par exemple l'éthylamylcétone, la di-isobutylcétone ; des esters, tels que par exemple les phtalates de butyle ou de nonyle, les succinates, adipates, oxalates, malonates de diméthyle ou de diéthyle ; des amides, tels que par exemple le diméthylformamide ou le diméthylacétamide. Il doit être entendu que l'on peut utiliser un solvant unique ou un mélange de deux ou de plus de deux solvants.

Les mélanges de solvants qui conviennent bien pour la mise en oeuvre de la présente invention sont constitués par les mélanges : d'un hydrocarbure aromatique (ou d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques)

avec un monoalcool ou un glycol ou une cétone ou un ester. Dans ce groupe préféré de mélanges, les mélanges d'un hydrocarbure aromatique chloré (comme le dichlorobenzène) avec un glycol (comme l'hexylèneglycol) ou les mélanges d'une coupe basse de distillation du pétrole (comme les lampants) avec une cétone (di-isobutylcétone) conviennent particulièrement bien. Les proportions relatives de chaque solvant dans leurs mélanges ne sont pas critiques et peuvent varier dans de larges limites. Plus précisément on utilise des mélanges renfermant 40 % à 60 % en poids d'hydrocarbure(s) aromatique(s) et 60 % à 40 % en poids de monoalcool, de glycol, de cétone ou d'ester.

Comme huile(s) que l'on peut utiliser pour confectionner le milieu de dissolution, on peut citer notamment : une huile végétale comme par exemple l'huile de lin, l'huile de soja, l'huile de pin, le tallöl, un mélange de terpinéols ; une huile minérale comme par exemple l'huile de spindle qui est une fraction de distillation du pétrole intermédiaire entre les lampants et les paraffines.

Comme on l'a dit, le milieu dissolution peut aussi comprendre un ou des agents adhésifs propres à fixer l'agent de traitement sur le bois. On citera par exemple : l'amidon ; la carboxyméthylcellulose ; la colophane ou des esters de colophane ; la gomme arabique ; l'alcool polyvinylique ; l'acide humique ; les résines glycérophthaliques, les résines dites d'hydrocarbures composées de bas polymères d'hydrocarbures insaturés aliphatiques et/ou aromatiques issus du craquage de fractions pétrolières riches en indène.

Un milieu de dissolution particulièrement intéressant pour la mise en oeuvre de la présente invention est celui renfermant, à côté de l'agent émulsionnant, un des mélanges de solvants précités en association avec un ou plusieurs agents de fixation, de préférence un ester de colophane.

Un autre milieu de dissolution utilisable pour la mise en oeuvre de la présente invention est celui renfermant, à côté de l'agent émulsionnant, un solvant unique (de préférence un monoalcool, un glycol, une cétone ou un ester) en association avec un mélange d'une ou plusieurs huiles (de préférence une huile végétale) avec un ou plusieurs agents de fixation (de préférence un ester de colophane). Les proportions

d'huile(s) que l'on utilise alors représentent en général 10 % à 50 % du poids du mélange huile(s) + agent(s) de fixation.

On peut très bien ajouter dans les concentrés liquides conformes à la présente invention des pigments et/ou des colorants en vue de
05 teinter le bois à traiter.

Une propriété intéressante des concentrés liquides selon la présente invention réside dans leur dispersion (ou leur émulsion) quasi instantanée une fois qu'ils sont ajoutés à l'eau. Généralement l'émulsion est préparé en mélangeant 1 partie en volume de concentré avec 1 à 10
10 parties en volume d'eau et en soumettant ce mélange à une simple agitation de manière connue en soi.

En plus de leur dispersion rapide, les concentrés selon l'invention donnent des émulsions stables dans l'eau dure comme dans l'eau douce. En outre, toute séparation se produisant dans l'émulsion
15 après un long repos peut être aisément redispersée par agitation.

Les émulsions obtenues conviennent pour le traitement du bois ainsi que pour celui des dérivés du bois comme les contreplaqués, panneaux de fibres, panneaux de particules et articles composites divers à base de matériaux cellulosiques. Elles peuvent être appliquées par
20 badigeonnage du bois à traiter, à la brosse, au pinceau, au rouleau ou au pistolet ou par trempage du bois à traiter dans l'émulsion. Elles peuvent encore être appliquées par imprégnation en autoclave.

La quantité d'émulsion qui est appliquée va dépendre de divers facteurs. En particulier, elle va dépendre du type de protection
25 recherchée : il peut s'agir d'une protection préventive sur un bois sain, mais il peut s'agir aussi d'une protection curative sur un bois attaqué par des champignons et/ou des insectes xylophages et dans ce deuxième cas la quantité de matière active à déposer sera plus importante. La quantité d'émulsion va dépendre encore de l'imprégnabilité du bois. Lorsque l'on
30 choisit de faire une application par badigeonnage ou par trempage, la quantité d'émulsion utilisée, exprimée en grammes de matière active (fongicide(s) et/ou insecticide(s)) par m^2 de surface à traiter, est comprise en général entre 1 et 30 g/m^2 . Lorsque l'on choisit de faire une application par imprégnation en autoclave, la quantité d'émulsion
35 utilisée, exprimée en grammes de matière active par m^3 de bois à

traiter, est comprise en général entre 300 et 3 000 g/m³.

Ces émulsions peuvent encore être introduites dans les colles ou les particules utilisées pour la fabrication des contreplaqués, panneaux de fibres ou de particules. La diffusion de la matière active est
05 correctement assurée, en cours de fabrication, au cours du pressage à chaud de ces articles.

Les exemples qui suivent, donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en
10 pratique.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, on décrit la préparation de l'agent émulsionnant de formule :

15 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3 - \text{OSO}_3\text{NH}_4$
qui sera utilisé dans les exemples 2 et 3 suivants.

Dans un autoclave, on charge 70,5 parties en poids du produit de condensation d'une mole d'alcool tridécyclique avec 3 moles d'oxyde d'éthylène. Le contenu de l'autoclave, placé sous azote, est chauffé à
20 80°C, puis on lui ajoute en 1 heure 20,6 parties en poids d'acide sulfamique. La température du milieu réactionnel est portée à 130°C en 1 heure et on maintient la température à cette valeur pendant 2 autres heures, puis on refroidit. C'est le produit ainsi obtenu qui est utilisé comme agent émulsionnant. La valeur du HLB est égale à 11

25 EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on décrit un concentré émulsionnable conforme à la présente invention et un essai sur bois effectué à l'aide d'une émulsion aqueuse préparée à partir de ce concentré.

1) Concentré émulsionnable :

30 Il présente la composition pondérale suivante :

- . 21,9 % de pentachlorophénol,
- . 4,4 % de lindane,
- . 24,6 % d'orthodichlorobenzène,
- . 28 % d'hexylèneglycol
- 35 . 8,8 % d'ester de colophane et de penta-érythrol commercialisé

par la Société dite Dérivés Résiniques et Terpéniques sous la dénomination DERTOLINE P,

. 12,3 % de l'agent émulsionnant préparé à l'exemple 1.

Pour préparer ce concentré, on charge dans un dissoluteur équipé
05 d'un système d'agitation, d'un système de chauffage et des annexes classiques relatifs à ce type d'appareillage, les divers ingrédients définis ci-avant. On agite ce mélange tout en le portant à une température de l'ordre de 60° à 70°C, de manière à assurer la dissolution complète des matières actives solides engagées.

10 Le concentré émulsionnable obtenu présente à 20°C une densité de 1,142. Il est très stable : à -3°C, il ne cristallise pas et à 55°C, après plusieurs jours à cette température, on ne note aucun dépôt sur le fond du récipient qui le contient.

2) Emulsion :

15 Elle est préparée en mélangeant 1 partie en volume de concentré avec 7,3 parties en volume d'eau (émulsion à 12 % en volume). On obtient ainsi une émulsion de traitement qui renferme au litre : 30 g de pentachlorophénol et 6 g de lindane.

A propos de cette émulsion, on a noté la spontanéité de la
20 formation de l'émulsion par simple agitation après addition d'eau dans le concentré.

La stabilité de cette émulsion est très bonne. Un test de stabilité a été effectué conformément à la norme WHO/M/13 qui se trouve dans l'ouvrage intitulé "Specifications for pesticides used in public
25 health" et édité en 1973 par la World Health Organization (Genève). Ce test consiste à mesurer dans des conditions déterminées l'importance de la séparation d'une émulsion ou la quantité de crème qui se forme après repos de l'émulsion. L'absence de séparation ou de crème après un repos de 1 heure à 30°C traduit une très bonne stabilité de l'émulsion. C'est
30 ce que nous avons observé dans le présent exemple.

3) Essai sur bois :

Il s'agit d'un essai d'efficacité de l'émulsion à propos de la protection de la surface du bois contre le bleuissement fongique.

Les conditions de réalisation de l'essai sont conformes à la
35 norme française T 72.085 adoptée par l'AFNOR en décembre 1976.

On traite une série de 3 éprouvettes en bois de pin sylvestre, de dimensions 110 mm x 40 mm x 10 mm, par badigeonnage à l'aide de l'émulsion préparée ci-avant. Le traitement intervient uniquement sur une seule des grandes faces de chaque éprouvette. La quantité d'émulsion appliquée sur chaque éprouvette, exprimée en millilitres par m², est de 200 ml/m².

Les éprouvettes sont séchées ensuite pendant 2 semaines à 20°C sous ventilation réduite puis elles sont stérilisées par irradiation au rayonnement X.

Les éprouvettes séchées et stérilisées sont alors exposées dans des récipients d'essai appropriés à l'action d'une culture mixte de 2 champignons responsables de bleuissement du bois : AUREOBASIDIUM PULLULANS et SCLEROPHOMA PITYOPHILA. Ces champignons sont utilisés sous forme d'une suspension de spores et c'est la grande face non traitée de chaque éprouvette qui se repose entièrement sur la suspension de spores.

La durée de l'essai est de 6 semaines à compter de l'ensemencement des éprouvettes ; le récipient d'essai est conditionné à 24°C ± 1°C, l'humidité relative étant de 70 % ± 5 %.

Après 6 semaines d'ensemencement, on examine visuellement la surface traitée de chaque éprouvette pour y déceler la présence de bleuissement. Le bleuissement de surface est exprimé en utilisant le système de cotation suivant :

- 0 = pas de bleuissement,
- 1 = traces de bleuissement,
- 2 = bleuissement : la surface est bleuie au plus sur un tiers sous forme de taches ou bandes,
- 3 = fort bleuissement : la surface est bleuie sur plus de un tiers.

On procède aussi à l'examen interne de la face traitée des éprouvettes sans bleuissement. Chaque éprouvette est découpée dans le sens transversal et sur chaque section on détermine à l'aide d'une loupe la profondeur de bois à partir de la surface qui n'a pas bleui, en trois endroits. On indique : la profondeur moyenne de bois qui n'a pas bleui sur l'ensemble de l'éprouvette ainsi que la profondeur minimale.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

	:	:	Bleuissement	:	Zone interne qui n' a pas bleui	:
	:	Eprouvette	:	de surface	:	:
	:	:	:		moyenne	:
	:	:	:		minimum	:
05	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:
	:	1	:	0	:	1,6 mm
	:	2	:	0	:	0,9 mm
	:	3	:	0	:	0,5 mm
	:		:		:	0,5 mm
10	:	:	:	:	:	:
	:	Eprouvettes	:	:	:	:
	:	témoins (3)	:	3	:	0 mm
	:	non traitées	:	:	:	0 mm
	:	:	:	:	:	:
15	:	:	:	:	:	:

EXEMPLE 3

Dans cet exemple on décrit un autre concentré émulsionnable
 • conforme à la présente invention ainsi que des essais sur bois effectués
 20 à l'aide d'une émulsion aqueuse issue dudit concentré.

1) Concentré émulsionnable :

Il présente la composition pondérale suivante :

- 21,6 % de pentachlorophénol,
 - 4,3 % de lindane,
 - 25 • 20,7 % d'une coupe de distillation du pétrole comprise dans
un intervalle de température de 225°C à 285°C,
commercialisée par la Société Esso-Chimie sous la
dénomination SOLVESSO 200,
 - 27,9 % de di-isobutylcétone,
 - 30 • 12 % d'ester de colophane et de glycérol, commercialisé
par la Société dite Dérivés Résiniques et Terpéniques
sous la dénomination DERTOLINE SG
 - 13,5 % de l'agent émulsionnant préparé à l'exemple 1.
- Le concentré obtenu présente à 20°C une densité de 1,04.

2) Emulsion :

Elle est préparée en mélangeant 1 partie en volume de concentré avec 6 parties en volume d'eau (émulsion à 14,3 % en volume). On obtient ainsi une émulsion de traitement qui renferme au litre : 32,1 g de pentachlorophénol et 6,4 g de lindane. Cette émulsion présente par ailleurs les mêmes qualités que l'émulsion de l'exemple 2.

3) Essais sur bois :

3.1. Détermination de l'efficacité préventive contre des larves récemment écloses de capricornes (HYLOTRUPES BAJULUS).

Les conditions de réalisation de l'essai sont conformes à la Norme Européenne EN 46-première édition - 1976 - adoptée par le Comité Européen de Normalisation (CEN) le 25 Aout 1976.

Des éprouvettes en bois de pin sylvestre, de dimensions 50 mm x 25 mm x 15 mm, sont traitées chacune par trempage dans l'émulsion définie ci-avant. Le temps de trempage est de 10 secondes. On détermine pour chaque éprouvette traitée la teneur de matière active retenue par unité de surface du bois.

Les éprouvettes traitées sont réparties en 3 séries comprenant chacune 6 éprouvettes :

- 20 . série N° 1 : les éprouvettes traitées ne subissent aucun vieillissement,
- . série N° 2 : les éprouvettes traitées subissent un vieillissement d'un mois à l'extérieur en étant disposées sur des chassis inclinés à 45° et orientés nord-ouest,
- 25 . série N° 3 : les éprouvettes traitées subissent un double vieillissement : celui des éprouvettes de la série N° 2 + un vieillissement en appareil GERSONDE qui est un tunnel ventilé (vitesse : 1 ms^{-1}) et chauffé (40°C).

Les éprouvettes traitées et éventuellement vieilles sont ensuite mises en contact pendant 4 semaines avec des larves récemment écloses de capricornes. Le nombre de larves par éprouvette traitée est de 10. Chaque série d'éprouvettes est donc mises en contact avec 60 larves.

Après 4 semaines de contact avec les larves, on examine les éprouvettes afin de se rendre compte du forage résultant de l'attaque du bois par les larves et de la mortalité des larves. Les larves qui ont

foré laissent derrière elles, à l'entrée du forage, une petite quantité de farine de bois. Par ailleurs, les larves mortes sont, au bout de 4 semaines, entièrement desséchées et de couleur foncée.

L'évaluation de l'attaque est effectuée en comptant : le
05 nombre de larves mortes n'ayant pas foré ; le nombre de larves mortes ayant foré ; le nombre de larves vivantes ayant foré.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

		MATIERE ACTIVE		LARVES RETROUVEES		
		ABSORBEE PAR UNITE				
10	Eprouvettes			MORTES	VIVANTES	
		DE SURFACE DU BOIS				
		VALEUR MOYENNE EN			AYANT	
		g/m ²			FORE	
		Penta-		n'ayant	ayant	
15		chloro-	Lindane	pas foré	foré	
		phénol				
	Série N° 1	2,2	0,45	60	0	0
20						
	Série N° 2	2,2	0,45	60	0	0
	Série N° 3	2,2	0,45	29	31	0
25						

3.2. Détermination de l'efficacité préventive contre les termites (RETICULITERMES SANTONENSIS).

30 Les conditions de réalisation de l'essai sont conformes au projet de Norme Européenne EN 118 - première édition de Juillet 1980.

Des éprouvettes en bois de pin sylvestre, de dimensions 200 mm x 40 mm x 10 mm, sont traitées chacune par badigeonnage à l'aide chaque fois de la même quantité de l'émulsion définie ci-avant. On
35 détermine pour chaque éprouvette traitée la teneur de matière active

retenue par unité de surface ou bois.

Les éprouvettes traitées sont réparties en 3 séries de 6 éprouvettes : les éprouvettes de la série N° 1 ne subissent aucun vieillissement ; les éprouvettes des séries 2 et 3 subissent les mêmes
05 éprouves de vieillissement que précédemment.

Les éprouvettes traitées et éventuellement vieilles sont ensuite mises en contact pendant 8 semaines avec les termites dans les conditions prévues par la norme. Chaque éprouvette est soumise à l'attaque d'une colonie de termites constituée par 250 ouvriers,
10 15 nymphes et 8 soldats. La colonie de termites est installée dans un tube dont l'une des extrémités est scellée, tandis que l'autre, ouverte, est posée sur l'une des grandes faces de l'éprouvette.

Après 8 semaines de contact avec les termites, on compte les termites vivants qui se trouvent dans le tube. On détermine ensuite le
15 taux de survie des ouvriers et note la présence de soldats et/ou de nymphes vivants.

On examine aussi la face de l'éprouvette mise en contact avec le tube et détermine la profondeur des attaques éventuelles subies. Les attaques de la surface exposée sous le tube sont exprimées en utilisant
20 le système de notation suivant :

- 0 = aucune attaque,
- 1 = tentative d'attaque,
- 2 = attaque légère,
- 3 = attaque moyenne,
- 25 4 = attaque forte.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

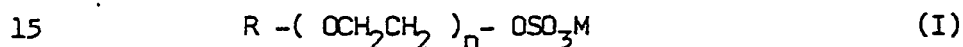
		RETENTION DE	SURVIE DES TERMITES			
	SERIE	MATIERE ACTIVE			DEGRE DE	
	N°	Linoane	penta-	ouvriers	soldats(S)	L'ATTAQUE
05			chloro-		nymphes(N)	
			phénol			
		g/m ²	g/m ²	%		
		0,97	4,83	0	-	0
		0,97	4,83	0	-	0
10	1	1,01	5,06	0	-	0
		1,01	5,06	0	-	0
		1,04	5,18	0	-	1
		1,04	5,18	0	-	0
		0,97	4,83	0	-	0
15		0,97	4,83	0	-	0
	2	1,01	5,06	0	-	0
		1,01	5,06	0	-	0
		1,04	5,18	0	-	0
		1,04	5,18	0	-	0
20		0,92	4,61	0	-	0
		0,92	4,61	0	-	1
	3	0,99	4,93	0	-	0
		0,99	4,93	0	-	0
		1,02	5,09	0	-	0
25		1,02	5,09	0	-	1
	Eprou-					4
	vettes			60		pour toutes
	Témoin				N et S	les éprou-
	non			à		vettes
30	traitées					
	(18 éprou-			72 %		
	vettes)					

REVENDICATIONS

1) Concentrés liquides, émulsionnables dans l'eau, qui comprennent :

- 05 - une matière active constituée par au moins une substance fongicide insoluble dans l'eau et/ou au moins une substance insecticide insoluble dans l'eau,
 - et un milieu de dissolution liquide constitué par au moins un solvant organique de la matière active, un agent émulsionnant et éventuellement
 10 au moins une huile et/ou au moins un agent de fixation, lesdits concentrés étant caractérisés en ce que l'agent émulsionnant consiste en au moins un tensio-actif anionique appartenant au groupe formé par :

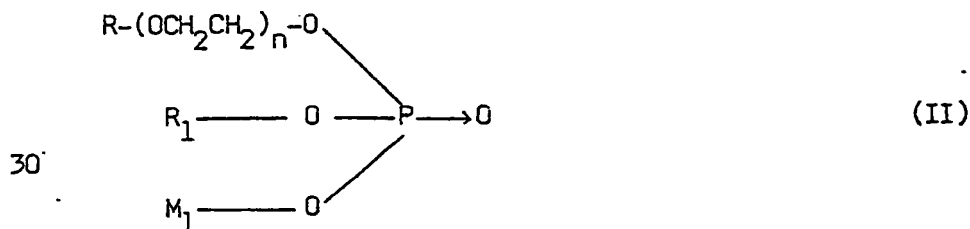
(a) des esters sulfuriques de formule :



dans laquelle :

- . le substituant R représente un radical, carboné saturé ou non saturé, pouvant renfermer un ou plusieurs hétéroatomes, d'origine aliphatique (linéaire ou ramifié),
 cycloaliphatique ou aromatique ;
- 20 . n représente un nombre fixé à une valeur telle que le HLB du tensio-actif corresponde à un nombre allant de 10 à 16 ;
- . M est un reste d'origine minérale ou organique choisi de manière à ce que le tensio-actif soit soluble dans le
 25 concentré à émulsionner et dans l'eau,

(b) et des esters orthophosphoriques de formule :



dans laquelle :

- . le substituant R et n ont les significations données
 35 ci-avant dans la formule (I) ;

- . R_1 représente soit un reste M_1 , soit l'un des radicaux $R-(OCH_2CH_2)_n-$, les radicaux R_1 et $R-(OCH_2CH_2)_n-$ pouvant être identiques ou différents ;
- . M_1 est un atome d'hydrogène ou un reste ayant la
05 signification donnée ci-avant pour M dans la formule (I),
les deux restes M_1 (quand $R_1 = M_1$) pouvant être
identiques ou différents.

2) Concentrés selon la revendication 1, caractérisés en ce que
l'on fait appel, comme agent émulsionnant, aux composés de formules (I)
10 et (II) dans lesquelles :

- . le substituant R représente : un radical alkyle linéaire
comportant de 6 à 20 atomes de carbone ; un radical
alkylcarbonyle présentant un reste alkyle de même nature ;
un radical alkylphényle dont le reste alkyle a une structure
15 linéaire comportant de 6 à 20 atomes de carbone,
- . M (formule I) est un reste d'ammonium ou un atome de sodium,
- . M_1 (formule II) est un atome d'hydrogène, un reste
d'ammonium ou un atome de sodium.

3) Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1
20 et 2, caractérisés en ce qu'ils renferment en poids :

- de 15 % à 40 % de matière active,
- de 30 % à 75 % de solvant(s) de la matière active,
- de 0 % à 20 % d'huile(s) et/ou d'agent(s) de fixation,
- de 5 % à 25 % d'agent émulsionnant.

4) Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
caractérisés en ce que la substance fongicide est prise dans le groupe
formé par : les dérivés halogénés du phénol ; les sels métalliques,
notamment de cuivre, manganèse, cobalt, chrome, zinc, dérivés d'acides
carboxyliques ; les complexes organiques de l'étain ; le
30 méthylène-bisthiocyanate ; le mercaptobenzothiazole ; le dichlofluanid.

5) Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
caractérisés en ce que la substance insecticide est prise dans le groupe
formé : par des composés organo-halogénés ; des composés
organo-phosphorés ; des carbamates ; des pyréthrinoïdes de synthèse.

6) Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à
35

5, caractérisés en ce que la matière active est constituée par l'association de :

- 70 % à 98 % en poids de fongicide(s) constitué(s) par : du tétrachlorophénol et/ou du pentachlorophénol et/ou un complexe organique de l'étain, en mélange éventuellement avec du dichlofluanid,
- avec 30 % à 2 % en poids d'insecticide(s) constitué(s) par : du lindane et/ou de phosalone et/ou du sevin et/ou de la perméthrine et/ou du fenvalérate.

7) Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que le solvant ou les solvants de la matière active sont pris dans le groupe formé par: les hydrocarbures aromatiques liquides ou des mélanges d'hydrocarbures aromatiques provenant directement de la distillation du pétrole ; des monoalcools, des glycols ou polyols ou leurs éthers d'alcanols ; des cétones aliphatiques ; des esters ; des amides.

8) Concentrés selon la revendication 7, caractérisés en ce que l'on fait appel à des mélanges d'un hydrocarbure aromatique (ou d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques) avec un monoalcool ou un glycol ou une cétone ou un ester.

9) Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisés en ce que le milieu de dissolution renferme, à côté de l'agent émulsionnant, un des mélanges de solvants visés à la revendication 8 et un ou plusieurs agents de fixation.

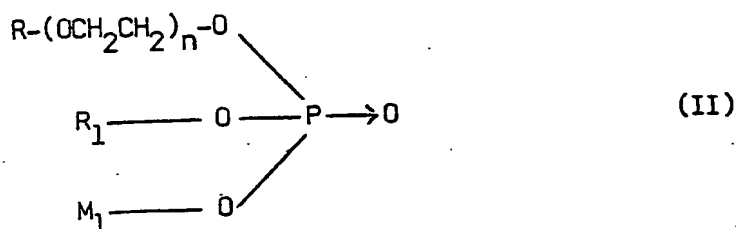
10) Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisés en ce que le milieu de dissolution renferme, à côté de l'agent émulsionnant, un des solvants visés à la revendication 7 en association avec un mélange d'une ou plusieurs huiles avec un ou plusieurs agents de fixation.

11) Emulsions stables caractérisées en ce qu'elles sont préparées par simple agitation des mélanges de 1 partie en volume d'un concentré selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 précédentes avec 1 à 10 parties en volume d'eau.

12) Emploi des émulsions selon la revendication 11 pour assurer la protection du bois contre l'attaque des champignons et/ou des insectes xylophages.

AUTRICHEREVENDICATIONS

- 1) Procédé de préparation d'une émulsion aqueuse stable d'une
- 05 matière active biocide, utilisable notamment pour assurer la protection du bois contre l'attaque des champignons et/ou des insectes xylophages, qui consiste à soumettre à une agitation, de manière connue en soi, un mélange obtenu par addition de 1 à 10 parties en volume d'eau à une partie en volume d'un concentré liquide émulsionnable qui comprend :
- 10 - une matière active constituée par au moins une substance fongicide insoluble dans l'eau et/ou au moins une substance insecticide insoluble dans l'eau,
- et un milieu de dissolution liquide constitué par au moins un solvant organique de la matière active, un agent émulsionnant et éventuellement
- 15 au moins une huile et/ou au moins un agent de fixation, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'agent émulsionnant compris dans le concentré consiste en au moins un tensio-actif anionique appartenant au groupe formé par :
- (a) des esters sulfuriques de formule :
- 20
$$R - (OCH_2CH_2)_n - OSO_3M \quad (I)$$
- dans laquelle :
- .le substituant R représente un radical, carboné saturé ou non saturé, pouvant renfermer un ou plusieurs hétéroatomes, d'origine aliphatique (linéaire ou ramifié), cycloaliphatique
- 25 ou aromatique ;
- .n représente un nombre fixé à une valeur telle que le HLB du tensio-actif corresponde à un nombre allant de 10 à 16 ;
- .M est un reste d'origine minérale ou organique choisi de manière à ce que le tensio-actif soit soluble dans le
- 30 concentré à émulsionner et dans l'eau,
- (b) et des esters orthophosphoriques de formule :



05

dans laquelle :

- le substituant R et n ont les significations données ci-avant dans la formule (I) ;
- 10 • R_1 représente soit un reste M_1 , soit l'un des radicaux $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$, les radicaux R_1 et $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ pouvant être identiques ou différents ;
- M_1 est un atome d'hydrogène ou un reste ayant la signification donnée ci-avant pour M dans la formule (I),
- 15 les deux restes M_1 (quand $\text{R}_1 = \text{M}_1$) pouvant être identiques ou différents.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'on fait appel, comme agent émulsionnant, aux composés de formules (I) et (II) dans lesquelles :

- 20 • le substituant R représente : un radical alkyle linéaire comportant de 6 à 20 atomes de carbone ; un radical alkylcarbonyle présentant un reste alkyle de même nature ; un radical alkylphényle dont le reste alkyle a une structure linéaire comportant de 6 à 20 atomes de carbone,
- 25 • M (formule I) est un reste d'ammonium ou un atome de sodium,
- M_1 (formule II) est un atome d'hydrogène, un reste d'ammonium ou un atome de sodium.

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le concentré liquide émulsionnable renferme en

30 poids :

- de 15 % à 40 % de matière active,
- de 30 % à 75 % de solvant(s) de la matière active,
- de 0 % à 20 % d'huile(s) et/ou d'agent(s) de fixation,
- de 5 % à 25 % d'agent émulsionnant.

35

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,

caractérisé en ce que la substance fongicide du concentré est prise dans le groupe formé par : les dérivés halogénés du phénol ; les sels métalliques, notamment de cuivre, manganèse, cobalt, chrome, zinc, dérivés d'acides carboxyliques ; les complexes organiques de l'étain ; le
05 méthylène-bisthiocyanate ; le mercaptobenzothiazole ; le dichlofluanid.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la substance insecticide du concentré est prise dans le groupe formé par : des composés organo-halogénés ; des composés organo-phosphorés ; des carbamates ; des pyréthrinoides de synthèse.

10 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la matière active du concentré est constituée par l'association de :

- 70 % à 98 % en poids de fongicide(s) constitué(s) par : du tétrachlorophénol et/ou du pentachlorophénol et/ou un complexe
15 organique de l'étain, en mélange éventuellement avec du dichlofluanid,
- avec 30 % à 2 % en poids d'insecticide(s) constitué(s) par : du lindane et/ou de phosalone et/ou du sevin et/ou de la perméthrine et/ou du fenvalérate.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
20 caractérisé en ce que le solvant ou les solvants de la matière active du concentré sont pris dans le groupe formé par: les hydrocarbures aromatiques liquides ou des mélanges d'hydrocarbures aromatiques provenant directement de la distillation du pétrole ; des monoalcools, des glycols ou polyols ou leurs éthers d'alcanols ; des cétones
25 aliphatiques ; des esters ; des amides.

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisés en ce que l'on fait appel à des mélanges d'un hydrocarbure aromatique (ou d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques) avec un monoalcool ou un glycol ou une cétone ou un ester.

30 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le concentré comprend un milieu de dissolution qui renferme, à côté de l'agent émulsionnant, un des mélanges de solvants visés à la revendication 8 et un ou plusieurs agents de fixation.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
35 caractérisé en ce que le concentré comprend un milieu de dissolution qui

renferme, à côté de l'agent émulsionnant, un des solvants visés à la revendication 7 en association avec un mélange d'une ou plusieurs huiles avec un ou plusieurs agents de fixation.

- 11) Emploi des émulsions obtenues selon le procédé décrit à
05 l'une quelconque des revendications 1 à 10 précédentes pour assurer la protection du bois contre l'attaque des champignons et/ou des insectes xylophages.

10

15

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.